

## PRODUCTION OF TUBULAR FUEL CELLS, FUEL CELL MODULES, BASE ELEMENTS AND ION EXCHANGER MEMBRANES

**Patent number:** WO0054358

**Publication date:** 2000-09-14

**Inventor:** HOEFLER THOMAS [DE]; STROH NORBERT [DE]

**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE];; HOEFLER THOMAS [DE];; STROH NORBERT [DE]

**Classification:**

- **international:** H01M8/10; H01M8/12; H01M8/24

- **european:** B01D61/44B; B01D61/52; C02F1/469; H01M8/10B

**Application number:** WO2000EP01916 20000304

**Priority number(s):** DE19991009930 19990306

**Also published as:**



EP1166382 (A1)  
DE19909930 (A1)  
CA2364447 (A1)  
EP1166382 (B1)

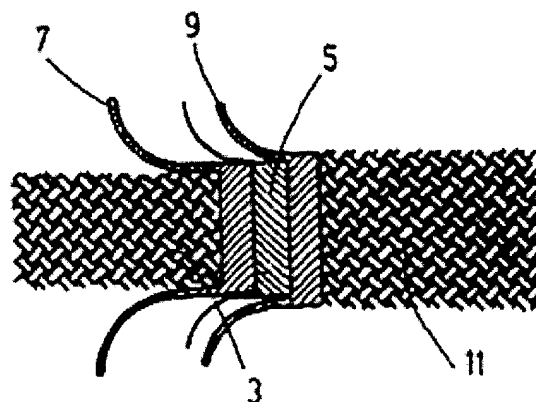
**Cited documents:**



US5458989  
WO9816963  
WO9747052  
DE19539257  
WO9934464  
more >>

**Abstract of WO0054358**

The invention relates to a composite system consisting of an electrode (3) and a membrane (5) which can be used as a fuel cell element or as an ion exchanger membrane.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-539587

(P2002-539587A)

(43)公表日 平成14年11月19日(2002.11.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
			P 5 H 0 2 6
4/86		4/86	B 5 H 0 2 7
4/90		4/90	M
8/00		8/00	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く			

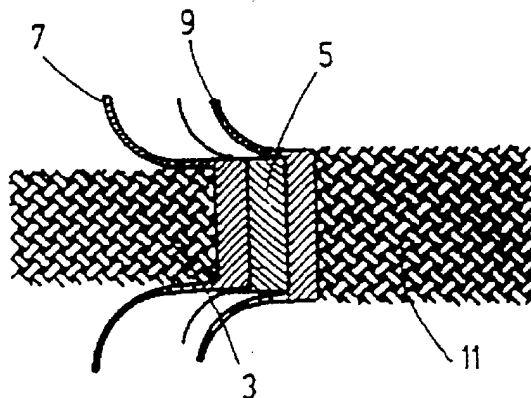
(21)出願番号 特願2000-604482(P2000-604482)  
 (86)(22)出願日 平成12年3月4日(2000.3.4)  
 (85)翻訳文提出日 平成13年9月6日(2001.9.6)  
 (86)国際出願番号 PCT/EP00/01916  
 (87)国際公開番号 WO00/54358  
 (87)国際公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)  
 (31)優先権主張番号 199 09 930.8  
 (32)優先日 平成11年3月6日(1999.3.6)  
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71)出願人 ブラウンホファー ゲセルシャフトツール  
 フェールデルンク ダー アンゲヴァン  
 テン フォルシュング エー. ファオ.  
 ドイツ連邦共和国 デー-80636ミュン  
 ヘン、レオンロトシュトラッセ 54  
 (72)発明者 ヘーブラー、トーマス  
 ドイツ連邦共和国 デー-70563 シュ  
 トゥットガルト、ヘーアシュトラッセ  
 101  
 (72)発明者 シュトロロー、ノルベルト  
 ドイツ連邦共和国 デー-71106 マグ  
 シュタット、ルヘシュタインヴェク 33  
 (74)代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 管形燃料電池、燃料電池モジュール、基本素子およびイオン交換膜の製造

## (57)【要約】

燃料電池素子またはイオン交換膜として利用することのできる、電極(3)と膜(5)とからなる管形複合システム。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 電子伝導体の束および／または線材からなる組物（3）とその上に配置されるイオン伝導体の層（5）とからなる管形複合体（1）。

【請求項2】 複合体がその内腔（19）内に、複合体の長手方向と平行に整列した少なくとも1つの金属線材（21）を含む、請求項1記載の管形複合体。

【請求項3】 金属線材（21）が、より線（stranded conductor）の態様で設けられている、請求項2記載の管形複合体。

【請求項4】 管形複合体（1）が燃料電池素子として設計されており、電子伝導体の束または線材からなる組物（3）とその上に配置されるイオン伝導体の層（5）との間にもイオン伝導体の層（5）の上にもそれぞれ少なくとも1つの触媒層（7、9）が配置されており、外向きに配向した触媒層（9）が電子伝導体の束および／または線材からなる他の組物（11）によって覆われている、請求項1から3のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項5】 それぞれ少なくとも1つの触媒層（7、9）が元素周期表第8族の単数または複数の元素を、場合によってはカーボン、カーボンブラックまたは黒鉛と一緒に含む、請求項1から4のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項6】 少なくとも1つの触媒層（7、9）が撥水剤および／またはプロトン導体添加剤を含む、請求項1から5のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項7】 管形複合体（1）がイオン交換膜として設計されている、請求項1から3のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項8】 電子伝導体の束および／または線材からなる組物（3）とイオン伝導体の層（5）との間にイオン伝導性または中性スペーサ（13）が配置されている、請求項7記載の管形複合体。

【請求項9】 イオン伝導体層（5）の上に他のスペーサ（15）が配置されており、このスペーサが電子伝導体の束および／または線材からなる他の組物（17）によって覆われている、請求項7または8記載の管形複合体。

【請求項10】 スペーサ（13、15）が電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる組物を含む、請求項7から9のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項11】 電子伝導体が電子伝導支持布、特に電極である、請求項1から10のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項12】 束が炭素繊維で構成されており、束の直径が0.1から2mm、好ましくは0.2から2mmである、請求項1から11のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項13】 線材が金属製であり、または実質的に金属を含む、請求項1から12のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項14】 金属が腐食安定金属または腐食安定合金である、請求項1から13のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項15】 炭素繊維および／または線材が10から300 $\mu$ mの直径を有する、請求項1から14のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項16】 管形複合体が内径0.2から3mmのホースである、請求項1から15のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項17】 イオン伝導体が膜として設計されている、請求項1から16のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項18】 イオン伝導体がスルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ナフィオン(Nafion:登録商標)、その他のアニオンポリアクリルエーテルおよび／またはその他のスルホン化パーフルオロポリマーの群からなる、請求項1から17のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項19】 イオン伝導体が酸化物、特に固体酸化物を含む、なお請求項1から18のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項20】 好ましくは円筒形に設計されるフレーム(52)と、このフレーム(52)内に平行にフレーム(52)の長手軸に沿って配置される請求項1から19のいずれか1項に記載された多数の管形複合体(1)とからなるモジュール(50)。

【請求項21】 組物が電子伝導装置と導電接触している、請求項20記載のモジュール。

【請求項22】 管形複合体(1)の表面に向き合う組物(11、17)が外部端子(31)に導電接触している、請求項21記載のモジュール。

【請求項23】 管形複合体(1)の内腔(19)に向き合う組物(3)が少なくとも1つの金属線材(21)に導電接触している、請求項20から22のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項24】 電氣的に並列に接続された管形複合体(1)がフレーム(52)内に含まれている、請求項20から23のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項25】 管形複合体(1)がフレーム(52)内でマトリックス(54)状に配置されており、個々のフレームが電氣的に直列に接続されている、請求項20から24のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項26】 請求項20から25のいずれか1項に記載された少なくとも1つのモジュールとハウジングとを含むリアクタ。

【請求項27】 リアクタが、電氣的に相互に直列または並列に接続された少なくとも2つのモジュールを含む、請求項26記載のリアクタ。

【請求項28】 特に請求項1から19のいずれか1項に記載された管形複合体を連続的に製造するための方法であって、電子伝導体の束および／または線材がこの電子伝導体の組物からホースへと編組され、引き続き、ホースの内腔から離れた方の組物の外面にイオン伝導体が被着され、場合によって乾燥させられる方法。

【請求項29】 ホースの編組後にもイオン伝導体の被着後にもそれぞれ少なくとも1つの触媒層が被着され、場合によっては乾燥され、引き続き、外向きに配向された触媒層に、電子伝導体の束および／または線材からなる他の組物が、好ましくは炭素繊維束および／または金属線材を編組することによって被着される、燃料電池素子として設計される管形複合体を製造するための請求項28記載の方法。

【請求項30】 電子伝導体の束および／または線材がこの電子伝導体の組物からなるホースへと編組され、引き続き、電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる組物がスペーサとして被着され、容易に洗い落とすことのできる材料からなる中間層が被着され、その上にイオン伝導体の層が被着される、イオン交換膜として設計される管形複合体を製造するための請求項28または29記載の方

法。

【請求項31】 容易に洗い落とすことのできる材料からなる中間層がPVA（ポリビニルアルコール）層である、請求項28から30のいずれか1項記載の方法。

【請求項32】 イオン伝導体の層に電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる他の組物がスペーサとして被着され、引き続き他の電子伝導体層が被着される、請求項28から31のいずれか1項記載の方法。

【請求項33】 管形複合体の製造後、または個別中空繊維をモジュールへと組合せたのち、容易に洗い落とすことのできる中間層が洗い落とされる、請求項28から32のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は、管形燃料電池素子、燃料電池モジュールおよびイオン交換膜を製造するための電子伝導体とイオン伝導体とからなる管形複合体およびそれを製造するための方法に関する。

## 【0002】

## (背景技術)

燃料電池は、一般に触媒作用もある電極を利用して水素、天然ガス、バイオガスの態様のメタン、炭化水素またはメタノール等の燃料の化学エネルギーを直接にかつ効率的に電気エネルギーに変換できることを特徴としている。この変換のとき有害物質が遊離されず、また機械的部材が存在しないので燃料電池は騒音のない低摩耗で整備不要な動作様式を有する。燃料電池は発電所、分散ブロック型火力発電所、自動車内等の移動用途において利用される。燃料電池はエネルギー変換方式に応じてさまざまなタイプに分類される。それらの1タイプがPEM（プロトン交換膜）燃料電池であり、膜燃料電池としても知られている。公知のPEM燃料電池はそれぞれ、アノードとカソードとを単位として、互いに平行に配置される多数の板状膜と電極とを有する。この燃料電池を作動させるのに不可欠な酸素および水素もしくは他の燃料ガスの供給は相互に別々に交互にかかる電池の、それぞれ膜によって分離された区画内に行われる。つまりこのような電池は特に、エネルギー担体の供給に装置上支出を要する欠点を有する。この電池の他の欠点は、流入面上での濃度勾配に起因して低いパッケージ密度を達成できないことに見ることができ、動作様式の効率の点でなお要望が残る。

## 【0003】

国際公開公報第WO97/47052号およびUS5458989号により円筒形PEM燃料電池が公知である。しかしこれらの燃料電池の構造および製造様式に基づいてそれらの寸法設計には限界がある。さらに、電極の取付および配置用に利用される巻付技術に支出を要する限りで、それらの製造には欠点がある。この巻付技術に基づいて、巻付用に必要なコアによって燃料電池の長さ限界が与

えられている。さらに、製造は不連続的に行うことができるだけである。

#### 【0004】

電気化学法は多くの場合イオン交換膜を利用する。イオン交換膜は例えば、電気分解、膜電気分解、バイポーラ膜を使った電気透析等のイオノゲン溶液の物質分離に利用され、荷電粒子は水溶液から電場内でイオン交換膜を通して輸送される。このような方法は作用物質、例えば苛性ソーダ溶液または塩素の製出に、下水処理に、またはプロセス補助物質のリサイクルに、経済的に利用することができる。

#### 【0005】

イオン交換膜は普通、前記燃料電池におけると同様に板状構成で互いに平行に使用される。板状の平行構成によって行われる区画化が個々の区画への供給もしくは排出をもたらす。複雑な流れ案内と設けられるべき相応な数の回路が高い装置支出を引き起こし、整備を必要とする。さらに、イオン交換膜を有する従来の電池内で電極の相互距離は下側で限定されており、そのことから電気抵抗が強まり、それに伴って電圧降下が強まる。

#### 【0006】

平面設計のS O F C [solid oxide fuel cell; 固体酸化物燃料電池]ではガス供給とエネルギー排出が密封問題のゆえに不利である。S O F Cの管形設計では出力密度が劣ることから問題が生じる。同様に、高い動作温度、高い熱容量、長い加熱時間、材料問題、一般に高い製造支出が不利であることが判明した。

#### 【0007】

そこで本発明の技術的課題は、上記欠点を取り除き、特に燃料電池素子、燃料電池モジュール、S O F C基本素子および／またはイオン交換膜として、極力少ない装置支出で効率的プロセス設計を達成することができるよう利用することができる装置を提供することである。また、本発明の課題は、簡単迅速かつ連続的に実施することができ、さらにはこれまで利用できなかった燃料電池素子およびイオン交換膜の製造を可能とする、装置を製造するための方法を提供することである。

#### 【0008】



## (発明の開示)

本発明は、この技術的課題を、電子伝導体の束および／または線材からなる管形組物とその上に配置されるイオン伝導体の層とからなる管形複合体を提供することによって解決する。つまり管またはホースとして設計されるこのような管形複合体は、内側にある組物と外方を向く層とによって円筒状に取り囲まれて末端に2つの開口部を有する空洞または内腔を限定し、この空洞を周囲から分離する。このような管形複合体はその基本構造においてPEM燃料電池の主要構成要素として、またイオン交換膜の構成要素として、燃料電池モジュールの構成要素として、管形SOFC基本素子の構成要素として利用することができる。同様に、本発明による管形複合体、基本素子、燃料電池モジュールおよび／またはイオン交換膜はメタノールおよび／またはメタン燃料電池の主要構成要素として例えば直接メタノール燃料電池内で利用することができる。電子伝導体の束および／または線材からなる組物の使用は有利なことに、こうして製造された管形複合体の電極表面を拡大し、さらには有利なことに機械的強度を高め、電流の接続に役立つ。さらに、分解生成物を貫流させるのに必要な多孔度が用意される。このような管形複合体の製造は連続的に行うことができ、電子伝導体のさまざまな層の間の距離を小さくしてごく小さな直径の複合体も実現することができる。本発明による管形構成によって、互いにその長手軸を平行にして配置される多数の管形複合体をモジュール内にまとめることが可能となり、狭い空間に小さな寸法でPEM燃料電池素子、燃料電池モジュール、SOFC基本素子またはイオン交換膜として効率的利用が可能である。膜を通常どおり板状に配置する場合に不可欠となる支出を要する流れ案内と複雑な区画化は殆ど不要となる。

## 【0009】

これにより、先行技術に比べて、出力密度の上昇、物質供給およびエネルギー排出の容易化、一層薄い電解液による低い動作温度、非活性化末端による低いハウジング温度、効率的で一層安価な製造、外部空間内での可変流れ案内、等のその他の諸改善が達成される。

## 【0010】

本発明に関連して電子伝導体とは、電子を伝導することのできる材料、特にア

ノードとしてもカソードとしても設計しておくことのできる電極のことである。電極として働く電子伝導体は、本発明によれば、管形複合体用支持布としても役立つ、また特別好ましい実施形態において触媒活性を有することを特徴としている。電子伝導体は束および／または線材からなる組物として設計されている。好ましい実施形態においてこのような組物は8～48の束を含むことができる。組物が本発明により個別繊維からなる場合、120本までの個別繊維を設けるのが好ましい。特別有利には束は直径が0.1～2mm、好ましくは0.2～2mm、ブレード厚が0.02～0.4mm、特に0.02～0.3mm、好ましくは0.1～0.2mm、編組角度が30°～60°である。

#### 【0011】

他の好ましい実施形態において束は多数の個別炭素繊維で構成されている。束当たり炭素繊維の数は好ましくは50～1000、特に100～1000である。電気伝導率を改善するために組物の個々の束は金属線材束または金属線材に取り替えることができる。本発明によれば、束の個々の炭素繊維を金属線材に取り替えることも可能である。

#### 【0012】

特別好ましい実施形態において炭素繊維の直径は7～20 $\mu$ m、好ましくは7～12 $\mu$ mである。

#### 【0013】

好ましくは管形複合体の内径は0.2～3mm、特に0.2～2mmである。

#### 【0014】

つまり本発明は他の好ましい実施形態において、組物が炭素繊維束の他に付加的に金属線材を有することも予定している。組物が炭素繊維束をまったく持たず、専ら金属線材組物または多数の金属線材の束からなる組物であることも当然に予定することができる。

#### 【0015】

さらに、管形複合体の内腔内にも、内腔に向き合う組物に導電接触させて、安定化と電流の接続とに役立つ線材を挿入することができる。その際、例えば正六角形が生じるように平行に束ねられる個別線材を使用するのが好ましい。しかし

、組物の方に向いた側に、すなわち複合体内面と金属線材との間に、長手通路が生じるように、その外面を長手方向で構造化した個別線材も組物の内腔内に挿入することができる。内部組物と単数または複数の内腔線材との間での長手通路の形成は、より線 (stranded conductor) を使用することによっても行うことができる。

#### 【0016】

本発明の特別好ましい実施形態において金属線材は貴金属線材、または耐蝕性金属または合金からなる線材、例えばニッケル線材、白金線材、パラジウム線材、金線材または銀線材、またはステンレス鋼線材である。好ましい実施形態においてこれら線材の直径は $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150$ または $150 \sim 250 \mu\text{m}$ である。しかし本発明によればその他の金属または金属合金も当然に利用可能である。本発明は、特定条件のもとでのみ導電性を示す超電導体または半導体等の材料を電子伝導体の組物内でまたは組物として利用することも含む。

#### 【0017】

本発明に関連してイオン伝導体とは、イオンを伝導することのできる媒体、つまり電解質のことである。本発明により利用可能なイオン伝導体は固体、例えば固体酸化物、金属酸化物、熔融塩等、または液体、例えば塩水溶液とすることができる。イオン伝導体は好ましくは膜、特に工業的膜、つまり合成膜として設計されており、必要なら、イオン伝導体が架橋剤を有し、有機物、例えばポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンまたはその他の芳香族ポリアリルエーテル、または無機物、例えば酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭素繊維で構成することができ、もしくは、場合によって必要となるイオン導体を使用してこれらを含む。特別好ましい実施形態において膜は厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ である。本発明によれば、両性電解質または高分子電解質の利用も予定しておくことができる。特別好ましくは本発明は固体酸化物または高分子、特に電解質ナフィオン（登録商標）またはその他のスルホン化パーフルオロポリマーまたはスルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンまたはその他のアニオンポリアリルエーテルの利用を、共重合体または配合物の

態様でも含む。固体電解質を使用する場合、好適な伝導率を達成するために相応に高い含水量を予定しておかねばならない。本発明により特別好ましいイオン伝導体としての膜の使用は、機能および／または構造の異なる領域を有する膜、例えばバイポーラ膜の態様でも行うことができる。

#### 【0018】

好ましい実施形態において本発明は電子伝導体の束および／または線材からなる組物とその上に配置されるイオン伝導体層とからなる管形複合体に関して、管形複合体は燃料電池素子として設計されており、電子伝導体の束および／または線材からなる組物とイオン伝導体層との間にもイオン伝導体層の上にもそれぞれ少なくとも1つの触媒層が配置されており、外向きに配向した上側の触媒層は電子伝導体の他の組物によって覆われている。触媒層が製造プロセス中に組物およびその空隙にも入り込み、明確な空間的分離なしに組物と触媒層との間に緊密な複合体が生じる。同様に、組物はその下にある触媒層にも少なくとも部分的に入り込むことができる。

#### 【0019】

このような管形複合体は当然に、燃料電池素子としてだけでなく、酸素センサ、水素センサ、一酸化炭素センサ、メタノールセンサまたはメタンセンサとして利用することもできる。

#### 【0020】

少なくとも1つの触媒層は、燃料または被測定物質、例えば水素、酸素、メタン、メタノール、炭化水素または一酸化炭素として供給される物質をイオンに変換するのに役立つ。単数または複数のこの層は、本発明によれば、例えば触媒活性金属線材が、または触媒活性物質で被覆された炭素繊維または金属線材が、組物中に設けられているとき、省くこともできる。このような触媒活性物質としては、元素周期表第8族の単数または複数の元素、例えば白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケルまたはそれらの合金を、場合によっては、例えば黒鉛、特に黒鉛粉末、カーボンブラックまたはカーボンの態様の炭素、特に活性炭、と一緒に利用することができる。本発明によれば、複数の異なる触媒または触媒層を空間的に直接的近傍または単位で設計することを予定してお

くこともできる。

【0021】

1 触媒層の厚さは好ましくは $1 \sim 70 \mu\text{m}$ である。

【0022】

特別好ましい実施形態において本発明は前記PEM燃料電池素子に関し、触媒層は白金・炭素混合物またはパラジウム・炭素混合物を含み、またはこれらからなる。

【0023】

他の好ましい実施形態において触媒層は撥水剤および／またはプロトン導体添加剤、例えば芳香族ポリエーテルエーテルケトン粉末、PTFE粉末、ナフィオン（登録商標）または高分子電解質を有する。

【0024】

このような燃料電池素子、例えばPEMまたはSOFC燃料電池素子は、本発明によれば $200 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ の内径を有することができる。

【0025】

本発明による多数の燃料電池素子はそれらの長手軸を互いに平行にして1つのモジュールへとまとめることができ、その場合分解生成物、例えば水素および酸素の流れ案内を十字流、向流、並流および混合流の態様で可能とする。これにより物質輸送抵抗が最少となり、推進力が大きく保たれ、その結果効率が向上する。高い充填密度によって、同時に高い出力密度を達成することができる。所要の電流と所要の電圧を達成するために燃料電池素子は並列または直列に接続することができる。

【0026】

外部電極の電流の接続、すなわち管形複合体の外側組物、つまり表面に向き合う組物の電流の接続は、外部端子、特に、線材、格子、布、流体を貫流可能な導電性ストリップまたはプレート等の腐食安定導電体と接触させることによって、個々の燃料電池素子または長手軸を互いに平行にして1平面にまとめられた燃料電池素子へに行うことができる。これらの導電体は腐食安定材料または材料合金

で構成することができ、しかし黒鉛、炭素、またはその他の導電性腐食安定材料で構成することもできる。これらの電子伝導体は管形複合体の形状にその形状を適合させておくことができ、両者の間に最適な電気接触が与えられている。燃料電池素子層を電氣的に分離し絶縁するために、例えば非導電性プラスチック、非導電性セラミック等の非導電体を、例えば線材、格子、布、気体透過性ストリップおよびプレートの態様で使うことができる。

#### 【0027】

つまり本発明は、例えば分子水素を管形複合体の空洞内に供給し、また空洞を通して供給することを可能とする。分子水素は管形複合体の空洞から流出し、電子伝導体の束および／または線材からアノードとして設計されて同時に多孔層として働く組物を通して、その上に配置される触媒層におけると同様に個々の水素原子に変換され、最終的にはプロトンに変換される。プロトンは、触媒層の上に配置されるイオン伝導層、例えば膜を通して、カソードとして設計される電子伝導体の組物の方向に移動する。例えば、管形複合体の外側にあつて例えば水素流に対して垂直に、平行にまたは逆にモジュールへと供給される酸素または空気等の酸素含有混合ガスは、外側にある電子伝導体の組物に接触する。そこで、そして内側でそれに直接続く触媒層で、分子酸素は酸素原子と酸素イオンとに変換される。内側にある膜の領域で衝突するプロトンと酸素イオンが水を形成し、この水は一方で水蒸気として膜を通して内腔内に排出され、他方で触媒層とカソードとを通して外部空間に排出される。同時に電気が発生される。

#### 【0028】

燃料の供給は管形複合体の外側を介して行うこともでき、空気、酸素またはその他の酸化体は内腔を介して供給される。

#### 【0029】

本発明は、触媒層が電子伝導体の組物に一体化され、すなわち電子伝導体からなる組物の個々の束、繊維および／または線材を触媒層が部分的にまたは完全に覆い、および／またはこれらの素子の間に触媒層が配置されていることも当然に予定している。それゆえに、本発明によれば触媒層とアノードまたはカソードとの明確な空間的分離は設ける必要がない。

## 【0030】

管形複合体は燃料電池素子としてだけでなく、電解槽としても利用することができる。

## 【0031】

本発明は、電子伝導体の束および／または線材からなる組物とその上に配置されるイオン伝導体の層とからなる管形複合体にも関しており、管形複合体がイオン交換膜として設計されており、好ましくは電子伝導体の組物とイオン伝導体の層との間にスペーサが配置されており、このスペーサは貫流可能な容積を拡大するのに役立つ。本発明によれば、スペーサをイオン伝導体または中性体、すなわち電気絶縁体の束および／または線材からなる組物として設計することを予定することができる。スペーサは例えばポリプロピレン、ポリエチレン、イオン交換体または類似物で構成することができ、またはこれらを含むことができる。スペーサとして設計される組物は好ましくは目が粗く、すなわち組密度が小さく、例えばカバーファクター1～20%であり、またイオン伝導繊維または中性繊維または束の編組角度が小さく、例えば10°～45°である。

## 【0032】

イオン伝導体はカチオン交換器またはアニオン交換器として設計しておくことができる。単数またはさまざまなイオン伝導体の複数層を重ねて配置することも当然に可能である。本発明は、バイポーラ膜をイオン伝導体層として利用することにも関する。

## 【0033】

他の好ましい実施形態において前記イオン交換膜を設けておくことができ、これらのイオン交換膜はイオン伝導体層の上に他のスペーサと他の電子伝導体層とを有する。スペーサと電子伝導体とからなるこの層系列は対向電極として利用することができる。スペーサと電子伝導体とからなる対向電極としての前記配置は、集合電極を有するモジュール内にイオン交換膜がまとめられている場合省くことができる。

## 【0034】

つまり本発明は、本発明によるイオン交換膜が多数の他のこのようなイオン交

換膜と一緒に1つのモジュールにまとめられていることも予定している。このようなモジュールは好ましくはフレームと、長手軸を互いに平行にして配置されるイオン交換膜を固定するマトリックスを有することができる。このような構成は、本発明による燃料電池のモジュール構成用に予定することもできる。

#### 【0035】

フレームは好ましくはプラスチックまたは耐蝕性金属から製造されている。本発明によれば、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーまたは固体酸化物からマトリックスを製造するのが好ましい。

#### 【0036】

他の好ましい実施形態において本発明は、複数の層から以下の如くに構成されるいわゆる管形SOFC基本素子に関する。他のすべての層用のベースとして例えば金属組物が役立ち、この金属組物は有利にはニッケルからなる。金属組物は特に機械的安定の向上と電流の接続とに役立つ。この金属組物が粗い多孔質電極材によって取り囲まれ、アノードは例えばNi-YSZ（イットリア安定化ジルコニア）系サーメットで構成し、カソードはストロンチウム添加マンガン酸ランタンで構成することができる。粗い多孔質電極材は微細多孔質電極／触媒層に埋封されており、粗い多孔質電極材は微細多孔質電極／触媒層によって取り囲まれる。電極／触媒層に被着される電解層は例えばイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる。こうして得られる電解層にさらに微細多孔質電極／触媒層が被着される。こうして得られる積層は、例えばアノード用のNi-YSZサーメットとカソード用ストロンチウム添加マンガン酸ランタンとからなる粗い多孔質電極材と組合せて、例えばニッケルからなる金属組物によって取り囲まれる。粗い多孔質電極材と組合せて金属組物を微細多孔質電極／触媒層に被着することは有利には組合せ処理工程で行われる。こうして得られる連続的層構成は少なくとも1端—すなわち外部電極および内部電極—から、例えばろう接されまたは冷間溶接されて片側で導電性の端スリーブを介して組立てられる。管形構成が、有利なことに、プラズマ溶射法と組合せることのできる焼結工程を一体化した連続的層構成を可能とする。30～600 $\mu$ m、主に20～200 $\mu$ m、好ましくは30～80 $\mu$ m、とくに30～50 $\mu$ mの薄い電解層が有利なことに600～1000℃、好ましくは



700～850℃の動作温度を可能とする。連続的製造プロセスで製出される組物の外径は0.25～10mm、好ましくは0.8～1.5mmである。

#### 【0037】

他の好ましい実施形態において本発明は、諸材料がそれらの熱膨張率に適合されているモジュール造形に関する。有利なことに、以下に述べる設計措置によって、例えば縁温度を下げるために末端を非活性化する等の温度に起因した過度の材料応力が防止される。この設計措置によって、有利なことに、燃料電池とハウジングとの間の熱膨張差による密封問題は少なくなりまたは生じない。他の望ましい設計措置は、例えば、モジュール内の管形基本素子のヘアピン／ホース形状または湾曲、または片側で滑動可能なポッティングである。しかし、他の有利な設計措置は熱膨張を適合させたセラミックハウジングである。セラミックハウジングは有利には作業媒体の接続および電流の接続を容易とするために金属ハウジング内に埋封しておくことができる。しかし、温度に起因した過度の材料応力は有利には、動作状態の間融点近傍にあるガラスろうで防止することもできる。他の可能性は例えば、歯科分野において例えば金属セラミック内で使用されるような電気絶縁弾性金属リングをハウジングと毛管パッケージとの間のシールとして使用することにある。燃料電池モジュールは有利には、十字流、並流および／または向流での動作が可能となるように構成することができる。

#### 【0038】

好ましくは燃料電池モジュールは基本素子と同様に例えば自動車、トラック、バス、飛行物体の原動機としてエネルギー発生または牽引に利用することができる。

#### 【0039】

管形基本素子と燃料電池モジュールは有利なことに、材料節約のゆえに速やかに加熱可能、従って迅速に作動可能な簡単に製造することのできる管形固体酸化物燃料電池を可能とする。管形設計によって有利なことにハウジング内への埋封が可能であり、この埋封は例えば公知の平形電池設計に比べて著しく容易なガス供給およびエネルギー導出を可能とする。薄い電解層が600～1000℃、好ましくは700～850℃での動作を可能とする。管形幾何学と0.25～10

mm、好ましくは0.8～1.5mmのミリメートル尺度で個別素子を設計することによって有利なことに燃料電池モジュールの高い出力密度が可能である。

#### 【0040】

本発明は本発明による管形複合体を製造するための方法にも関し、この方法は連続的に実施可能であることを特徴としている。本発明方法によれば、例えば従来の組機によって、第1工程において電子伝導体の炭素繊維および／または金属線材からなる束がホースへと編組される。好ましくは炭素繊維および／または金属線材の束からなる組物として設計される本発明の電子伝導体は管形複合体のその都度の利用目的に応じて編組され、水素、酸素、イオン、液体等の被輸送物質は組物を通過することができ、すなわち組物は多孔性である。同時に組物は、管形ホース用支持布として役立ち、かつホースに所要の柔軟性と強度と高い耐蝕性を同時に付与するように設計されている。個々の編組束の組密度と編組角度はホースの希望する直径に合せられる。ホースが実質的に炭素繊維束から製造される場合、電気伝導率を向上するために金属線材束の添加を予定することができる。有利には付加的に多数の金属線材を組物の内腔内にも設けることができる。有利には、その外面を星形に構造化した個別線材を金属線材束に代えて利用することもできる。接続は並列および／または直列で行われる。編組ホースは引き続き第2工程においてその外面が、つまりホース空洞から離れた方の側が、例えば流込みノズルまたは注入ノズルによってイオン伝導層で被覆される。好ましくはこの層は、場合によっては乾燥が行われたのち、イオン伝導膜、特にイオン選択性膜を形成する。

#### 【0041】

P E M燃料電池素子を製造するために、ホースの編組に直接続いて触媒層が、好ましくは撥水剤および／またはプロトン導体材料添加剤を含めて、組物に塗布される。これは好ましくはペーストの態様で連続ノズルを介して行われる。この層を塗布すると編組物の凸凹が消え、引き続き塗布されるイオン伝導層の塗布にとって優れた前提条件となる平滑な表面が生成される。本発明によれば、凸凹を消すために組物に補償層を塗布することを予定することもできる。この補償層は触媒材料を節約するためにカーボン、特に活性炭、黒鉛、特に黒鉛粉末、カーボ

ンブラックまたはそれらの混合物を含み、好ましくは結合剤、例えば高分子と一緒に含むことができる。この補償層に次に触媒層が塗布される。イオン伝導体層の塗布は上記と同様に行われ、層厚は好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ である。場合によっては必要となる乾燥ののち、前記と同様に他の触媒層が塗布される。好ましくはこの触媒層に、前記と同様の他の補償層を塗布することができる。引き続きこの複合体の外周に、束および／または線材からなる電子伝導体の組物を編組することができる。嵌挿される組物は組密度が $50 \sim 97\%$ 、好ましくは $50 \sim 90\%$ であり、 $50 \sim 1000$ 本、好ましくは $100 \sim 1000$ 本のフィラメントを有する個別ストランドからなり、各フィラメントは直径を $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7 \sim 12 \mu\text{m}$ とすることができ、炭素繊維および／または金属線材で構成することができる。場合によっては、フィラメントからではなく中実繊維または中空繊維からなる個別ストランドも利用することができる。編組角度は $30^\circ \sim 60^\circ$ である。

#### 【0042】

S O F C 燃料電池素子の製造は先に P E M 燃料電池素子について説明したのと同様に行われ、但し、撥水剤は使用されず、乾燥に続いて通常条件下で焼結操作が行われる。

#### 【0043】

イオン交換膜を製造するために、例えば従来の組機を利用して、電子伝導体の束および／または線材、例えば炭素繊維または金属線材からホースが編組される。この組物は燃料電池素子用組物よりも粗い構造を有し、 $5 \sim 60\%$ の組密度と $10 \sim 45^\circ$ の編組角度が優先される。組物は $50 \sim 1000$ 本、好ましくは $100 \sim 1000$ 本のフィラメントを有する個別ストランドからなり、各フィラメントは直径を $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7 \sim 12 \mu\text{m}$ とすることができ、炭素繊維および／または金属線材で構成することができる。場合によっては、フィラメントからではなく中実繊維または中空繊維からなる個別ストランドも利用することができる。

#### 【0044】

電極として働くこの組物の上に、貫流可能な容積を拡大するために電気絶縁体

またはイオン伝導体からなるスペーサとして他の粗い組物が被着される。その際、カバーファクター1～20%の組密度と $10^{\circ} \sim 45^{\circ}$ の編組角度が優先される。スペーサ組物の個別繊維の直径は主に $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である。イオン伝導層を塗布する前に、この塗布用の基礎として、PVA（ポリビニルアルコール）等の容易に洗い落とすことのできる材料からなる一時的に設けられる中間層が塗布される。

#### 【0045】

一時的に設けられるこの中間層は、溶液の施用または吹付けによって塗布される主に薄い層のイオン交換膜にとってベースとなる。対向電極の取付が不可欠である限り、イオン伝導層の周りにイオン伝導体または中性体、すなわち電気絶縁体からなる他のスペーサが編組され、電子伝導体からなる組物の編組がそれに続き、この組物が外部電極として役立つ。複合体を仕上げたのち中間層は洗い落とされる。

#### 【0046】

（発明を実施するための最良の形態）

以下、図と付属する実施例とに基づいて本発明が詳しく説明される。

#### 【0047】

図1は、燃料電池素子として設計された管形複合体1の横断面図である。この管形複合体は電子伝導体の束および／または線材からなる組物3とその上に配置される触媒層7とからなり、触媒層の上にイオン伝導体層5が被着されている。層5上に触媒層9が配置されている。触媒層9が組物11によって取り囲まれ、組物11は電子伝導体の束または金属線材からなる。

#### 【0048】

図2は、対向電極なしにイオン交換膜として設計された管形複合体1の横断面図である。管形複合体1は直接に連続して配置される3種類の層からなる。図1の実施例におけると同様に芯に組物3が配置されている。この組物3が中性スペーサ13によって取り囲まれる。スペーサ13はイオン伝導層5で覆われる。

#### 【0049】

図3は対向電極付きイオン交換膜として設計される管形複合体1の横断面図で

あり、この複合体は図1の実施例と同数の層を有する。組物3は管形複合体の中心に配置される層を形成し、この層に中性スペーサ13が被着されている。スペーサ13はイオン伝導層5とその上のスペーサ15で覆われている。外側成端部を形成するのは電子伝導組物17である。

#### 【0050】

図4は、多数の管形複合体1と円筒形フレーム52とで構成されるモジュール50の横断面図である。フレーム52が多数の管形複合体1を取り囲み、円筒形フレーム52の内部で管形複合体はほぼ規則的構造を有する。

#### 【0051】

図5は図4に示すモジュール50の斜視側面図であり、このモジュールは多数の管形複合体1とフレーム52とで構成されている。

#### 【0052】

図6は図1に示す本発明による燃料電池素子の一部切欠いた平面図である。管形複合体は電子伝導体の組物3とその上に配置される触媒層7とからなり、触媒層はイオン伝導体層5によって取り囲まれている。この層5が触媒層9で覆われている。外側組物11が触媒層9を取り囲む。

#### 【0053】

図7は管形複合体1の横断面図であり、突片23を有する金属線材21が内腔19に挿入されている。突片23は組物3に接触するように配置されている。組物3は複合された触媒層77で覆われており、触媒層は補償層としての他の層も含む。管形複合体1の外側成端部を形成するのはやはり組物11である。内腔19は気体燃料および／または液体燃料を通すことができるように構成されている。

#### 【0054】

図8は管形複合体1の横断面図であり、金属線材21は構造化されて、より線として構成され、諸群25として設けられている。

#### 【0055】

図9は図7の実施例と実質同一に構成された管形複合体1の横断面図であり、より線を形成する金属線材21が管形複合体1の内腔19に挿入されている。内

腔19に挿入された金属線材21は安定化と電流の接続とに役立つ。7本の金属線材21が束ねられて正六角形を生じている。

#### 【0056】

図10は外部電極の電流を接続するために電子伝導格子31として設計された外部端子を有する管形複合体1からなるモジュール50の斜視側面図であり、個々の管形複合体1は並列に接続されている。空気は矢印27の方向でモジュール50に導入され、燃料ガスは矢印29の方向でモジュール50内に達する。複合体1の管形構成によって、長手軸を互いに平行にして配置される多数の管形複合体1を1つのモジュール50内にまとめることが可能となり、狭い空間に小さな寸法でPEM燃料電池素子、燃料電池モジュール、SOFC基本素子またはイオン交換膜として効率的利用が可能である。

#### 【0057】

図11は直列に接続された2つのモジュールの斜視側面図であり、構造は図10のものに実質一致している。但し違いとしてモジュール50が第2モジュール50と直列に接続されている。

#### 【0058】

図12は直列に接続された2つの管形複合体1の斜視側面図である。この直列回路は所要の電圧を達成するのに役立つ。

#### 【0059】

図13は並列に接続された2つの管形複合体1の斜視側面図である。

#### 【0060】

##### 実施例1：PEM燃料電池の製造

組機で（炭素繊維および／または金属線材からなる）管形内部電極が作製される。この管形組物は心棒上で調心するために触媒皮膜用塗布ノズルまで延びている。ノズルの直径が触媒層の厚さを決定する。例えばセラミックヒータによる短い乾燥区間ののち、被覆された組物が環状ノズルを通過し、このノズルを介してイオン伝導性膜が高分子溶液または選択的に固体酸化物の態様で塗布される。この工程に、溶媒を追い出すための長い乾燥区間が続く。それに続いて第2触媒層が塗布ノズルで塗布される。その後、なおペースト状の触媒層の周りに外部電極

が編組される。触媒層のペースト稠度が組物ストランドの食い込みを可能とし、こうして触媒と電極との間の緊密な複合を可能とする。最後に中空繊維が最終乾燥区間を通過する。

#### 【0061】

##### 実施例2：PEM燃料電池の利用

PEM燃料電池はブロック型火力発電所、自動車、飛行物体、小型機器および家庭において発電に利用することができる。

#### 【0062】

##### 実施例3：イオン交換膜の製造

組機で（炭素繊維および／または金属線材からなる）管形内部電極が作製される。この管形組物は心棒上で調心するために第2組機に走り込み、そこで粗いスペーサ組物が設けられる。それに続いて、洗い落とすことのできる中間層（例えばポリビニルアルコール）が塗布される。表面積拡大のために適切な収縮を利用することのできる選択的乾燥区間ののち、イオン交換膜が高分子溶液または固体酸化物エアロゾルの態様でノズルから塗布され、引き続き乾燥区間において溶媒が追い出される。イオン交換膜がバイポーラ膜である場合、第1膜被覆に他の被覆が高分子溶液の態様で続き、この高分子または固体酸化物は第1膜層とは逆の電荷を有する。溶媒は付加的乾燥区間において追い出される。

#### 【0063】

次の工程において粗いスペーサ組物と外部電極が炭素繊維および／または金属線材の態様で中空繊維の周りに編組される。集合電極を有するモジュール内にイオン交換膜が挿入される場合、最後2つの編組工程は不要である。内部電極とイオン交換膜との間のスペーサ内の可溶性中間層はモジュール製造前に、または管形イオン交換膜の動作前に洗い落とされる。

#### 【0064】

##### 実施例4：イオン交換膜の利用

イオン交換膜は例えばプロセス水、排水の脱塩に利用することができる。バイポーライオン交換膜を利用する場合、相応の塩から苛性アルカリ溶液と酸の生成が可能であり、例えば乳酸塩から乳酸と水酸化カルシウムの製出が可能である。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

燃料電池素子として設計された管形複合体の横断面図である。

**【図2】**

対向電極なしにイオン交換膜として設計された管形複合体の横断面図である。

**【図3】**

対向電極付きイオン交換膜として設計された管形複合体の横断面図である。

**【図4】**

多数の管形複合体を含むモジュールの横断面図である。

**【図5】**

本発明によるモジュールの斜視側面図である。

**【図6】**

本発明による燃料電池素子の一部切欠いた平面図である。

**【図7】**

管形複合体の横断面図であり、突片を有する金属線材が内腔に挿入されている。

**【図8】**

管形複合体の横断面図であり、内腔内にある金属線材がより線として構成されている。

**【図9】**

管形複合体の横断面図であり、より線を形成する金属線材が内腔に挿入されている。

**【図10】**

外部電極の電流を接続するための外部端子として導電体からなる格子を有する管形複合体からなるモジュールの斜視側面図であり、個々の管形複合体は並列に接続されている。

**【図11】**

直列に接続された2つのモジュールの斜視側面図であり、各モジュールは1つのフレームと、並列に接続されて平行に配置される多数の管形複合体とからなり



、1モジュールの内部で管形複合体は当然に、並列にではなく直列に接続しておくこともできる。

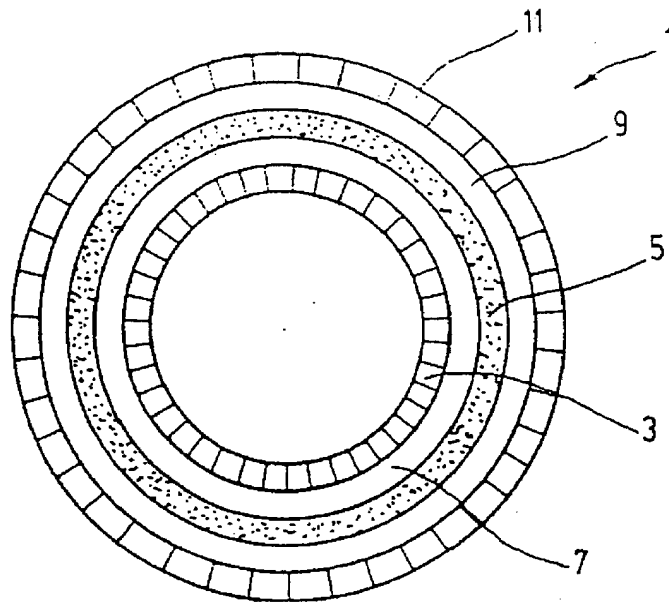
【図12】

直列に接続された2つの管形複合体の斜視側面図である。

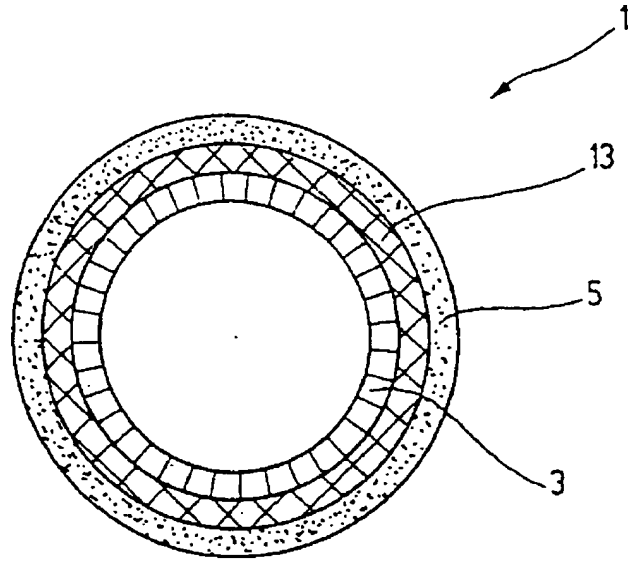
【図13】

並列に接続された2つの管形複合体の斜視側面図である。

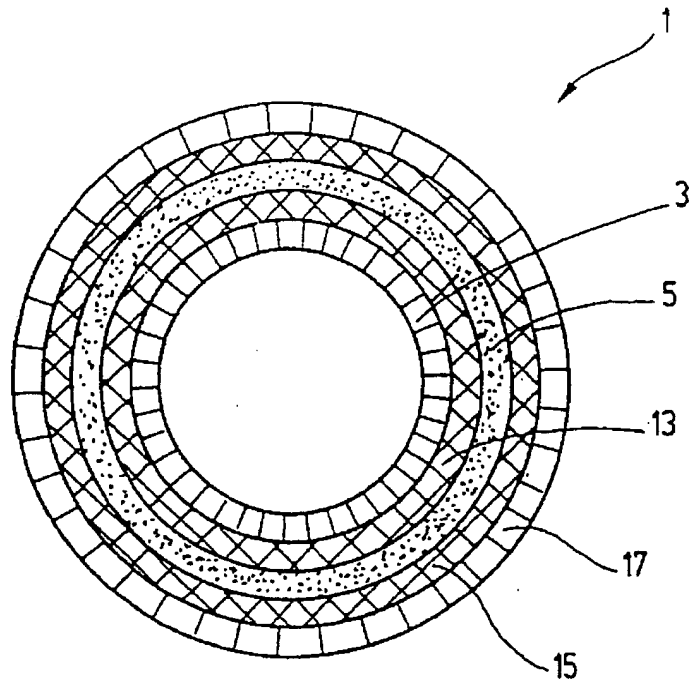
【図1】



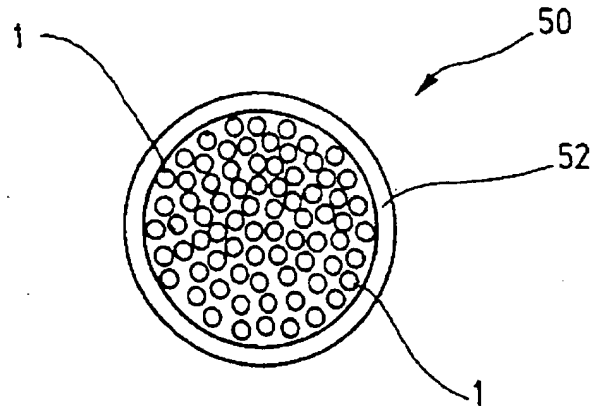
【図2】



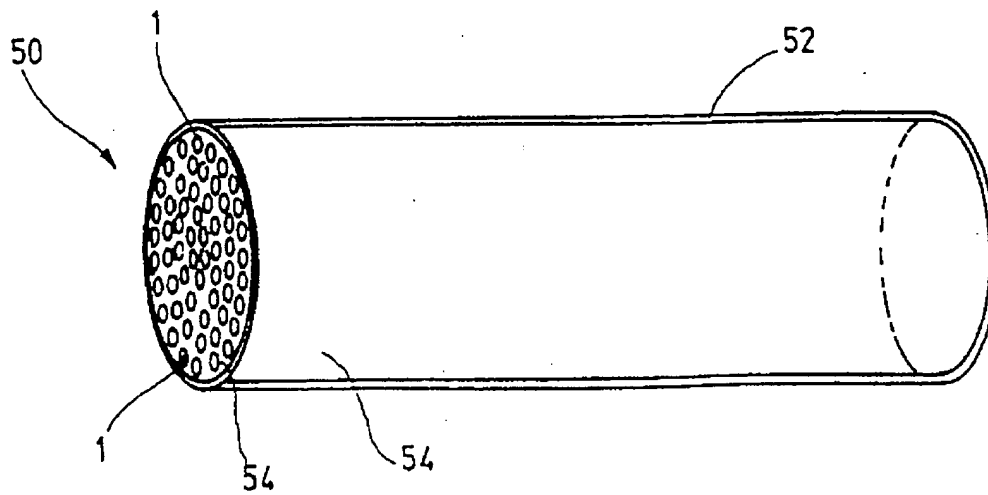
【図3】



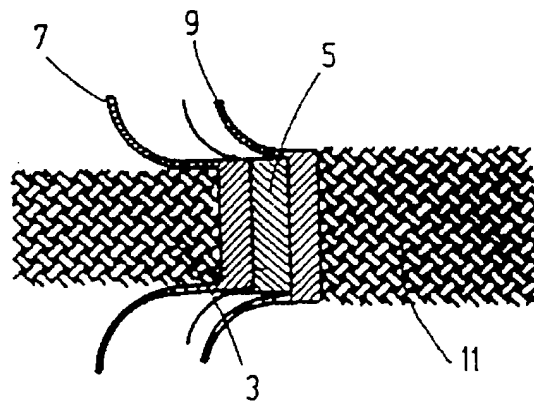
【図4】



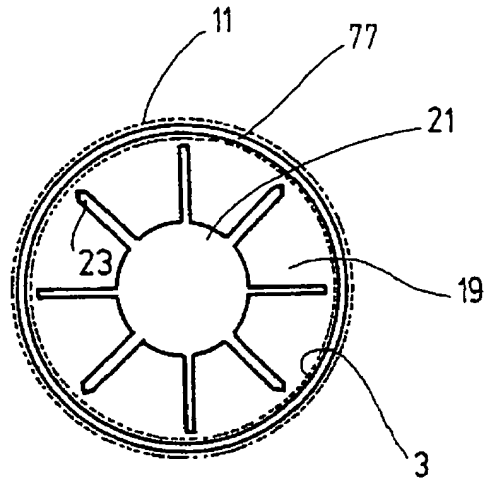
【図5】



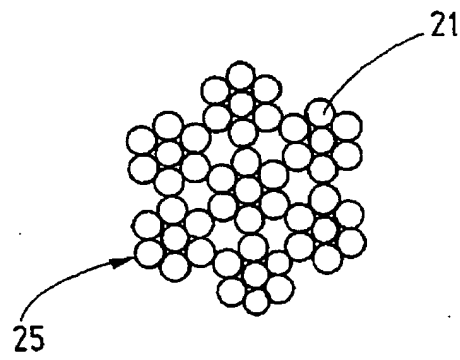
【図6】



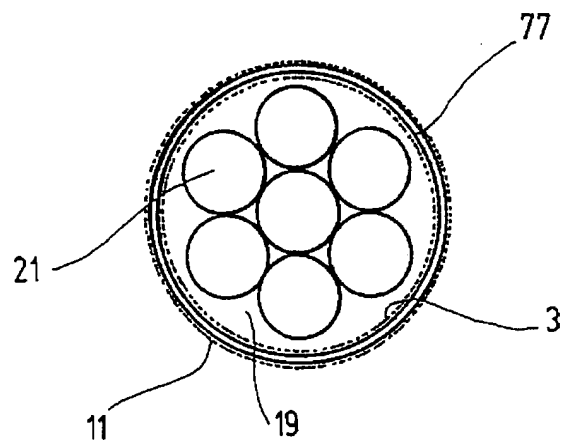
【図7】



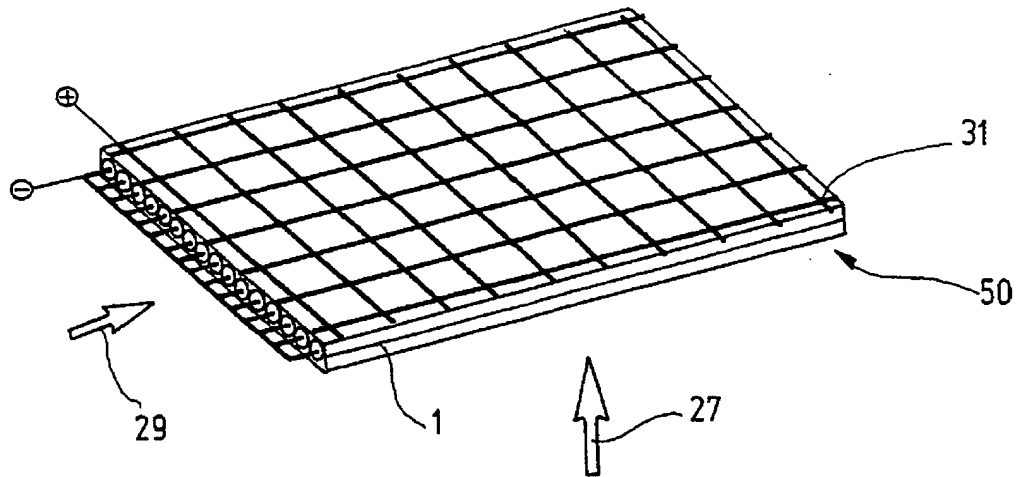
【図8】



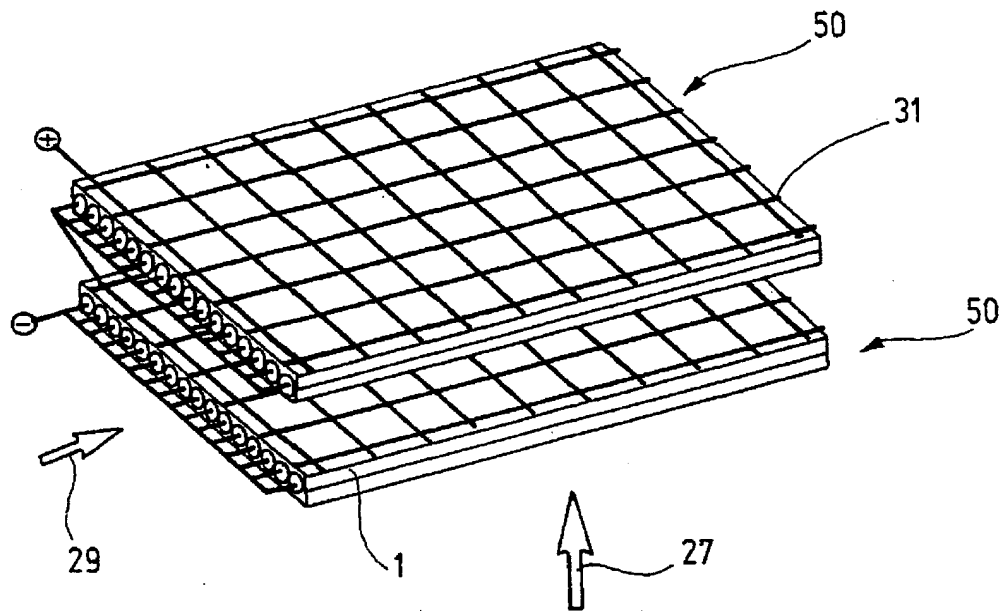
【図9】



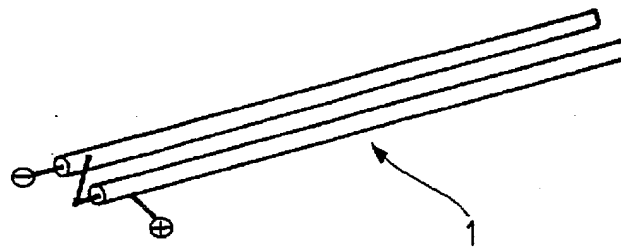
【図 10】



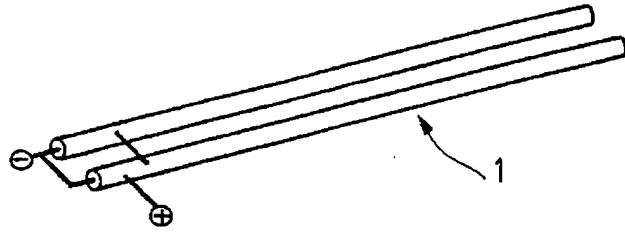
【☒ 1 1】



【図 12】



【図13】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年3月21日(2001. 3. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる組物(3)とその上に配置されるイオン伝導体の層(5)とからなる管形複合体(1)であって、束および／または線材または繊維をこの電子伝導体の組物からなるホースへと編組し、引き続き、ホースの内腔から離れた方の組物の外面にイオン伝導体を被着し、場合によって乾燥させることによって製造される管形複合体。

【請求項2】 複合体がその内腔(19)内に、複合体の長手方向と平行に整列した単数または複数の金属線材(21)を含む、請求項1記載の管形複合体。

【請求項3】 複数の金属線材(21)が、より線(stranded conductor)の態様で設けられている、請求項2記載の管形複合体。

【請求項4】 管形複合体(1)が燃料電池素子として設計されており、電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる組物(3)とイオン伝導体の層(5)との間にもイオン伝導体の層(5)の上にもそれぞれ少なくとも1つの触媒層(7、9)が配置されており、外向きに配向した触媒層(9)が電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる他の組物(11)によって覆われている、請求項1から3のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項5】 それぞれ少なくとも1つの触媒層(7、9)が元素周期表第8族の単数または複数の元素を、場合によってはカーボン、カーボンブラックまたは黒鉛と一緒に含む、請求項1から4のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項6】 少なくとも1つの触媒層(7、9)が撥水剤および／またはプロトン導体添加剤を含む、請求項1から5のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項7】 管形複合体(1)がイオン交換膜として設計されている、請求項1から3のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項8】 電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる組物(3)とイオン伝導体の層(5)との間にイオン伝導性または中性スペーサ(13)が配置されている、請求項7記載の管形複合体。

【請求項9】 イオン伝導体層(5)の上に他のスペーサ(15)が配置されており、このスペーサが電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる他の組物(17)によって覆われている、請求項8記載の管形複合体。

【請求項10】 スペーサ(13、15)が電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる組物として設計されている、請求項8または9記載の管形複合体。

【請求項11】 電子伝導体が電子伝導支持布、特に電極である、請求項1から10のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項12】 束が炭素繊維で構成されており、特に束の直径が0.1から2mm、好ましくは0.2から2mmである、請求項1から11のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項13】 線材が金属製であり、または実質的に金属を含む、請求項1から12のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項14】 金属が腐食安定金属または腐食安定合金である、請求項1から13のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項15】 炭素繊維および／または線材が10から300 $\mu$ mの直径を有する、請求項1から14のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項16】 管形複合体が内径0.2から3mmのホースである、請求項1から15のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項17】 イオン伝導体が膜として設計されている、請求項1から16のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項18】 イオン伝導体がスルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ナフィオン(Nafion:登録商標)、その他のアニオンポリアクリルエーテルおよび／またはその他のスルホン化パーフルオロポリマーの群からなる、請求項1から17のいずれか1項記載の管形複合体。



【請求項19】 イオン伝導体が酸化物、特に固体酸化物を含む、請求項1から18のいずれか1項記載の管形複合体。

【請求項20】 好ましくは円筒形に設計されるフレーム（52）と、このフレーム（52）内に平行にフレーム（52）の長手軸に沿って配置される請求項1から19のいずれか1項に記載された多数の管形複合体（1）とからなるモジュール（50）。

【請求項21】 組物が電子伝導装置と導電接触している、請求項20記載のモジュール。

【請求項22】 管形複合体（1）の表面に向き合う組物（11、17）が外部端子（31）に導電接触している、請求項21記載のモジュール。

【請求項23】 管形複合体（1）の内腔（19）に向き合う組物（3）が単数または複数の金属線材（21）に導電接触している、請求項20から22のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項24】 電氣的に並列に接続された管形複合体（81）がフレーム（52）内に含まれている、請求項20から23のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項25】 管形複合体（1）がフレーム（52）内でマトリックス（54）状に配置されており、個々のフレームが電氣的に直列に接続されている、請求項20から24のいずれか1項記載のモジュール。

【請求項26】 請求項20から25のいずれか1項に記載された少なくとも1つのモジュールとハウジングとを含むリアクタ。

【請求項27】 リアクタが、電氣的に相互に直列または並列に接続された少なくとも2つのモジュールを含む、請求項26記載のリアクタ。

【請求項28】 特に請求項1から19のいずれか1項に記載された管形複合体を連続的に製造するための方法であって、電子伝導体の束および／または線材または繊維がこの電子伝導体の組物からなるホースへと編組され、引き続き、ホースの内腔から離れた方の組物の外面にイオン伝導体が被着され、場合によって乾燥させられる方法。

【請求項29】 ホースの編組後にもイオン伝導体の被着後にもそれぞれ少

なくとも1つの触媒層が被着され、場合によっては乾燥され、引き続き、外向きに配向された触媒層に、電子伝導体の束および／または線材または繊維からなる他の組物が、好ましくは炭素繊維束および／または金属線材を編組することによって被着される、燃料電池素子として設計される管形複合体を製造するための請求項28記載の方法。

【請求項30】 電子伝導体の束および／または線材または繊維がこの電子伝導体の組物からなるホースへと編組され、引き続き、電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる組物がスペーサとして被着され、容易に洗い落とすことのできる材料からなる中間層が被着され、その上にイオン伝導体の層が被着される、イオン交換膜として設計される管形複合体を製造するための請求項28または29記載の方法。

【請求項31】 容易に洗い落とすことのできる材料からなる中間層がPVA（ポリビニルアルコール）層である、請求項28から30のいずれか1項記載の方法。

【請求項32】 イオン伝導体の層に電気絶縁繊維またはイオン伝導繊維からなる他の組物がスペーサとして被着され、引き続き他の電子伝導体層が被着される、請求項28から31のいずれか1項記載の方法。

【請求項33】 管形複合体の製造後、または個別中空繊維をモジュールへと組合せたのち、容易に洗い落とすことのできる材料からなる中間層が洗い落とされる、請求項28から32のいずれか1項記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 00/01916		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
X	US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17 October 1995 (1995-10-17)  column 32, line 51 - column 34, line 20; figures 33A-33F column 34, line 28 - line 39 column 35, line 9 - line 34 column 36, line 9 - line 14 column 20, line 28 - line 39 column 25, line 41 - line 60; figure 19	1, 4, 5, 7, 11, 13, 14, 17, 18
X	WO 98 16963 A (GORE & ASS) 23 April 1998 (1998-04-23)  claims 1, 21, 23, 25, 29 page 8, line 13 - line 28; figure 3 page 11, line 29 - page 12, line 2 page 6, line 8 - page 7, line 10	1, 4-7, 11, 13, 14, 17, 18
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art 'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 July 2000	Date of mailing of the international search report  02/08/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentean 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 651 Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  D'hondt, J	

Form PCT/ISA 210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/01916

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. ---
X	WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11 December 1997 (1997-12-11)  claims 1,2,4,5 page 3, line 14 -page 4, line 11 page 6, line 21 -page 8, line 12 examples 2,4	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31 October 1996 (1996-10-31) claim 4; figure 2	1,5
P,A	WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8 July 1999 (1999-07-08) claims 1,2,5-7,12,13 page 15, line 18 -page 16, line 2; figures 3,3A page 7, line 12 - line 23	16, 18-20,24
A	EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21 August 1991 (1991-08-21) claims 3-5; figure 1	2,3
A	DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23 January 1997 (1997-01-23)	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/01916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	NONE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	NONE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)	
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M	8/04	Z
	8/10		8/10	
	8/12		8/12	
	8/24		8/24	E
F ターム (参考)	5H018 AA06 AS01 BB06 BB08 BB13			
	CC03 DD03 DD05 DD08 EE03			
	EE05 EE06 EE08 EE12 EE16			
	EE17 EE18 HH01			
	5H026 AA06 BB03 BB04 CC06 CV02			
	CV06 CV08 CX02 CX04 CX05			
	EE02 EE05 EE06 EE12 EE17			
	EE18 EE19 HH01			
	5H027 AA06 DD00			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**